

УЧЕТ ДИСКРЕТНОГО СТРОЕНИЯ ЗАРЯДА В ДВОЙНОМ СЛОЕ

Б. В. Эршлер

В настоящем исследовании делается попытка учесть дискретную природу зарядов в двойном слое для частного случая, когда обе фазы, на границе соприкосновения которых возник двойной ионный слой, остаются электрически нейтральными. Пространственное разделение зарядов возникает здесь вследствие преимущественной специфической адсорбции на границе ионов одного знака. Такой слой получается, например, на ртути при потенциале максимума в результате специфической адсорбции анионов. Другим примером является слой, возникающий при адсорбции ионов на границе газ/раствор.

Есина [1] впервые обнаружил, что потенциал такого слоя на границе ртуть/раствор при изменении концентрации меняется значительно быстрее, чем это должно было бы наблюдаться по теории Штерна; он теоретически показал [2], что это можно объяснить, если учесть дискретность зарядов слоя; количественного согласия с опытом достигнуть при этом, однако, не удалось. Впоследствии наблюдение Есины было подтверждено Иофа и Фрумкинским [3] в значительно более широком интервале концентраций для ряда электролитов. Еще явственнее аналогичные аномальные зависимости уже давно наблюдались для слоев на границе газ/раствор [4]*.

Мы хотим здесь воспользоваться ценными соображениями Есины [2] и развить теорию, позволяющую найти зависимость потенциала таких слоев от концентрации путем учета дискретного строения заряда в этих слоях.

Для уяснения физического смысла соотношений, найденных в указанных работах [1, 2, 3, 4], удобно воспользоваться следующими элементарными соображениями.

При возрастании концентрации потенциал на нашей границе сдвигается, например, в отрицательную сторону.** Это происходит вследствие возрастания количества адсорбированных анионов. Если предполагать, что весь скачок потенциала ψ , развиваемый нашим двойным слоем, расположен между плоскостью A , в которой находятся центры адсорбированных одновалентных анионов, и глубиной раствора (а это становится обязательным, если заряды адсорбированных ионов считать равномерно размазанными параллельно границе раздела, поскольку при таком распределении зарядов силовые линии, идущие к ним из глубины раствора, не могут пересечь плоскость A , и следовательно, за этой плоскостью поле отсутствует), то должно иметь место следующее соотношение:

$$\mu_0^A = \mu_n^A + F\psi, \quad (a)$$

где μ^A с индексами 0 и n — химический потенциал аниона соответственно в объеме и в плоскости A и F — фарадей, отсюда

$$F \frac{\partial \psi}{\partial \mu_0^A} = \frac{F \partial \psi}{RT \partial \ln a_{\pm}} = \left(1 - \frac{\partial \mu_n^A}{\partial \mu_0^A} \right)$$

ИЛИ

$$\frac{\partial \psi}{\partial \ln a_{\pm}} = \left(1 - \frac{\partial \mu_n^A}{\partial \mu_0^A} \right) \frac{RT}{F}$$

* Здесь передко скачок потенциала в слое по абсолютной величине возрастает на несколько децивольт при увеличении концентрации на один порядок.

** Потенциал в глубине раствора принимается за нуль.

Поскольку $\partial \mu_n^A / \partial \mu_0^A > 0$, то сразу видно, что любая теория, исходящая из представления о размазанном заряде, требует, чтобы возрастание потенциала границы, наблюдаемое при возрастании активности аннона в растворе в e раз, не превосходило $\frac{RT}{F}$ *. Опыт же дает в этом случае значительно большие приросты потенциала. Урав-

нение (а), тем не менее, очевидно, остается правильным. Нужно только рассматривать теперь входящую в него величину ψ лишь как часть общего скачка потенциала ψ_0 , развиваемого слоем. Только эта часть общего скачка, которую мы обозначим через ψ_A , влияет на работу адсорбции, остальное же поле ψ' , равное $(\psi_0 - \psi_A)$, расположено как бы за плоскостью A **, т. е. дальше от раствора, чем A , и не может влиять на эту работу. Вместе с тем, оно обнаруживается при измерениях ψ_0 и обуславливает более быстрый рост этой величины, чем тот, который требуется теорией двойного слоя с равномерно размазанным зарядом.

1. Формулировка задачи и основные допущения

Для выяснения влияния электрического поля нашего слоя на процесс адсорбции аннона нужно знать потенциал ψ_A непосредственно в той точке, где адсорбируется аннон ***. Вследствие дискретной природы слоя потенциал этот, который можно назвать «микрopotенциалом», может значительно отличаться от потенциала слоя ψ_0 , т. е. от измеряемого на опыте «макрopotенциала». Легко видеть, что для нашей цели достаточно найти производную от микрopotенциала по макрopotенциалу $\partial \psi_A / \partial \psi_0$ (см. п. 4). Эта последняя задача и будет здесь решаться.

Сделаем следующие допущения, отчасти основанные на хорошо изученных свойствах двойного ионного слоя.

1) Центры аннонов не могут приблизиться к адсорбирующей поверхности на расстоянии, меньшее некоторой величины R_A , которую можно условно назвать радиусом аннона. Поэтому, если силы специфической адсорбции резко спадают с расстоянием, то центры всех адсорбированных аннонов будут расположены в плоскости A , параллельной адсорбирующей поверхности и отстоящей от нее на расстоянии R_A . В плоскости A и расположен, следовательно, весь заряд, составляющий отрицательную обкладку слоя в нашем случае.

2) Центры катионов также не могут подойти к поверхности на расстоянии, меньшее некоторой величины R_K . Таким образом, имеется плоскость K , параллельная адсорбирующей поверхности и отстоящая от нее на расстоянии R_K ; за этой плоскостью в растворе и расположен весь заряд, составляющий положительную обкладку двойного слоя ****. Опыт показывает, например, в случае хлоридов, что $\frac{R_K}{R_A} = 2$. Эта величина

находится из соотношения емкостей двойного слоя при положительном и при отрицательном заряде поверхности ртутного электрода в растворах HCl. Значения положительного потенциала нужно брать не слишком большими, чтобы еще не имела места сильная деформация аннона, т. е.

* Это требование, собственно, тривиальное и сводится к тому, что прирост электрической части электрохимического потенциала аннонов в адсорбированном слое, возникший вследствие увеличения их химического потенциала в растворе, не должен превосходить прироста этого химического потенциала. Тривиальность требования, которое не выполняется здесь на опыте, делает особенно осязательной несостоятельность картины двойного электрического слоя с равномерно размазанными зарядами в случае этих явлений

** Так будет казаться, если наблюдатель находится в точке, где адсорбирован аннон.

*** Повидимому, это соображение высказал впервые Фрумкин (см. Еспн [1], стр. 324, см. также Фрумкин. Журн. физ. хим., 17, 308, 1943; Phys. Z. Sowjetunion, 4, 256, 1933).

**** Грэм первый указал, что в теории двойного слоя необходимо учитывать, что расстояние наибольшего приближения должно быть различным для аннона и катиона (J. Am. Chem. Soc., 64, 1548, 1942).

чтобы емкость еще не возрастала с потенциалом. В случае НВг соотношение это несколько больше двух.

Как всегда принимается, что ион имеет форму шара с диэлектрической постоянной, равной диэлектрической постоянной растворителя, и заряд сосредоточен в его центре. В дальнейшем мы будем считать, что центр катиона может находиться в любой точке на плоскости K независимо от того, где расположен центр аниона на A . Однако очевидно, что если в некоторой точке на плоскости A находится центр аниона, то существует на плоскости K круг с радиусом, равным $2\sqrt{R_K R_A}$, расположенный над этой точкой, в который не может попасть центр аниона. Для упрощения не будем учитывать это обстоятельство. После решения задачи с этим упрощением мы попытаемся качественно учесть его влияние на результат (приложение 3).

2. Дипольный слой

Для учета дискретной природы слоя при вычислении электрической работы, производимой в процессе адсорбции, необходимо сосредоточить заряды слоя в определенных точках и затем найти потенциал, создава-

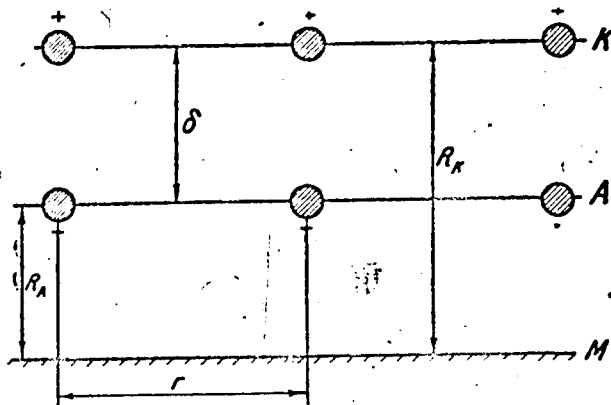


Рис. 1. Дипольный слой на границе раствор/диэлектрик; д. к. диэлектрика равно д. к. раствора

емый ими в точке, где адсорбирован анион. Простейшая структура такого слоя, по Есицу [2], изображена на рис. 1. Здесь против каждого адсорбированного аниона в плоскости A расположен катион в плоскости K . Получившиеся диполи вследствие отталкивания между ними расположены на поверхности в узлах плоской гексагональной сетки. Если ϵ — заряд иона и слой расположен в среде с постоянной д. к., то скачок потенциала в таком слое равен

$$\psi_0 = -\frac{4\pi}{D} \cdot q \cdot \delta \epsilon,$$

где q — число анионов, адсорбированных на 1 см^2 поверхности; $\delta \epsilon$ — момент пары «анион — катион»; D — диэлектрическая постоянная среды.

Вычисляя работу электрических сил при адсорбции для дипольного слоя, мы должны искать работу, совершаемую при внесении в слой диполя «анион — катион». Работа эта должна равняться $\epsilon \psi_d$, где ϵ — заряд отрицательного конца диполя и ψ_d — разность потенциалов между двумя точками, в которых расположены концы данного адсорбированного диполя (учитывается разность потенциалов, создаваемая между этими точками всеми остальными диполями слоя, кроме данного). Есиц [2] показал, что разность ψ_d равна

$$\psi_d = 0,74 \psi_0^2 / r, \quad (1)$$

где r — среднее расстояние между адсорбированными диполями.

Он нашел далее, что при приемлемых значениях r и разумном зна-

чений для длины диполя δ величина ψ_d оказывается слишком малой долей от общего скачка потенциала в слое, а это должно приводить к тому, что вычисляемые приросты потенциала слоя с концентрацией раствора станут уже, напротив, значительно больше экспериментальных*. Расхождение с опытом вызывается здесь, следовательно, недостаточной эффективностью электрического поля такого слоя в смысле влияния этого поля на работу адсорбции. Причиной же такой неэффективности, как легко видеть, является слишком большая дискретность дипольного слоя. В самом деле, можно показать, что поле, создаваемое им, должно простираться от поверхности металла в глубь раствора на расстояние порядка расстояния между диполями в слое, т. е. на несколько молекулярных диаметров. Поскольку при переносе адсорбируемого аниона одновременно переносится катион, то большая часть поля, расположенная в глубине раствора, при этом переносе не совершает работы.

Другим недостатком дипольной модели, как будет видно из п. 4, является то, что, пользуясь ею, мы учитываем только адсорбцию ассоциированных пар «анион — катион» и пренебрегаем свободными ионами. Это также увеличивает вычисленные приросты ψ_0 с концентрацией.

Эти соображения побудили меня изменить простейшую модель дискретного слоя в двух отношениях: 1) исключить ассоциацию аниона с катионом в двойном слое; 2) устранить слишком большую протяженность поля двойного слоя в глубь раствора, которая, повидимому, мало реальна для концентрированных растворов электролитов. Последнее в этом отношении должно скорее приближаться к металлическим проводникам, внутри которых поле становится равным нулю у самой поверхности.

3. Ионный слой

Для построения модели двойного слоя с такими изменениями рассмотрим сначала одиночный адсорбированный анион.

Очевидно, что этот анион, расположенный в точке a (рис. 2) на плоскости A , вызывает в электролите за плоскостью K образование положительно заряженного ионного облака. Облако это должно распространяться во все стороны вдоль плоскости A до бесконечности. Плотность заряда в облаке убывает при движении от плоскости K в глубь раствора (вверх на рис. 2), а также при движении по плоскости K от точки a . В первом случае (при движении вверх) плотность заряда станет близкой к нулю выше плоскости κ , расположенной на расстоянии порядка $1/x$ от плоскости K , где $1/x$ — величина, аналогичная толщине ионной атмосферы для растворов электролитов. Очевидно, $1/x$ может стать достаточно малой величиной в концентрированном растворе. Поэтому для вычисления потенциала, создаваемого этим облаком в любой точке, достаточно удаленной (по сравнению с расстоянием $1/x$) от плоскости K , можно будет рассматривать весь заряд облака как практически плоский заряд. Распределение заряда облака по плоскости K должно быть таким, чтобы выше этой плоскости потенциал, создаваемый комбинацией «анион-облако», равнялся нулю в любой точке. Как известно, при таком условии можно для вычисления потенциала, создаваемого плоским зарядом в какой-либо точке, заменить последний фиктивным сосредоточенным зарядом, расположенным в точке a' (рис. 2). Этот заряд является «электрическим изображением» аниона в растворе.

Замена ионного облака «изображением» для вычисления потенциала, создаваемого облаком, является приближением. Вычисляемый так по-

* Некоторое приближение к опыту можно получить, принимая, что диполи не вполне жестко закреплены в узлах плоской сетки, но подвержены тепловому движению. Улучшение, получаемое при этом, не может быть, однако, существенным (см. приложение 1).

тенциал будет тем ближе к истинному, чем больше расстояние точки, в котором мы хотим вычислить потенциал, от плоскости K по сравнению с величиной $1/\kappa$. Очевидно, приближение это будет тем лучше, чем выше концентрация раствора. Легко также видеть, что оно является весьма хорошим, если брать точки, хотя и близкие к плоскости K , но удаленные от точки a , что нам и приходится делать. Точно определить степень этого приближения для концентрированных растворов пока невозможно.

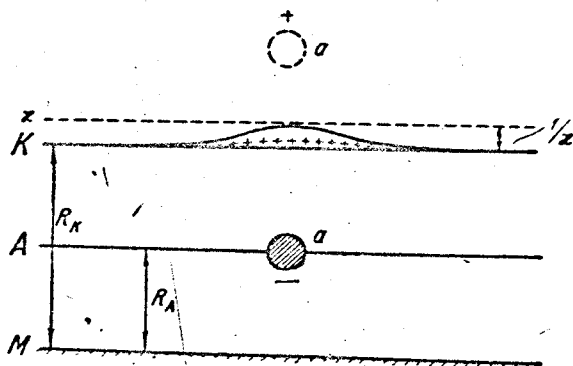


Рис. 2. Ионное облако над единичным адсорбированным анионом

Возьмем теперь ряд адсорбированных анионов, расположенных в плоскости A . При достаточном удалении этих анионов друг от друга над каждым из них выше плоскости K будет располагаться практически такое же облако, какое имело бы при наличии только одного адсорбированного аниона. В результате действия взаимноотталкивательных сил между диполями «анион-облако» они расположатся более или менее упорядоченно, например, в узлах гексагональной сетки. Очевидно, при увеличении заполнения, т. е. при сближении анионов, отдельные облака начнут заметно взаимодействовать друг с другом и деформироваться. Мы имеем здесь модель дискретного слоя с теми изменениями, которые предлагались выше; ее можно, очевидно, назвать ионной. В этой модели строго дискретным является только заряд отрицательной обкладки слоя или, вообще говоря, заряд обкладки, возникшей под действием специфических сил. Заряд же положительной обкладки (или обкладки, возникшей под действием кулоновских сил) распределен в пространстве непрерывно. Дискретность двойного слоя проявляется для нее в том, что здесь плотность электричества в любой точке не является больше только функцией расстояния от поверхности, но зависит от двух других координат.

Общее облако, возникающее в этом случае, должно иметь весьма сложную форму. Однако оно опять расположено между плоскостями K и x (рис. 2) и его в первом приближении можно рассматривать как плоское. Для вычисления потенциала, создаваемого этим облаком в любой точке пространства, мы можем, пользуясь тем же ходом рассуждений, заменить распределенный заряд облака на ряд фиктивных сосредоточенных зарядов, являющихся электрическими изображениями адсорбированных анионов в растворе, как это показано на рис. 3. Общий скачок потенциала ψ_0 , развиваемый в таком слое, будет

$$\psi_0 = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{D} q (2\delta\epsilon) = -\frac{4\pi}{D} q\delta\epsilon^*,$$

где δ — расстояние между плоскостями A и K .

* Множитель $1/2$ в этой формуле вводится потому, что выше плоскости K слой не создает поля.

Если адсорбированные анионы вследствие действия отталкивательных сил расположены в узлах гексагональной плоской сетки, то потенциал ψ_A , создаваемый в точке a , где адсорбирован данный анион, будет

$$\psi_A = 0,74 \psi_0 \cdot 2\delta/r + \psi_k,$$

где r — расстояние между адсорбированными анионами и ψ_k — потенциал, создаваемый изображением данного аниона в точке a^* . Отсюда

$$\frac{\partial \psi_A}{\partial \psi_0} = \frac{\partial}{\partial r} (0,74 \psi_0 2\delta/r + \psi_k) \frac{\partial r}{\partial \psi_0} = 2,22 \delta/r^{**}. \quad (2)$$

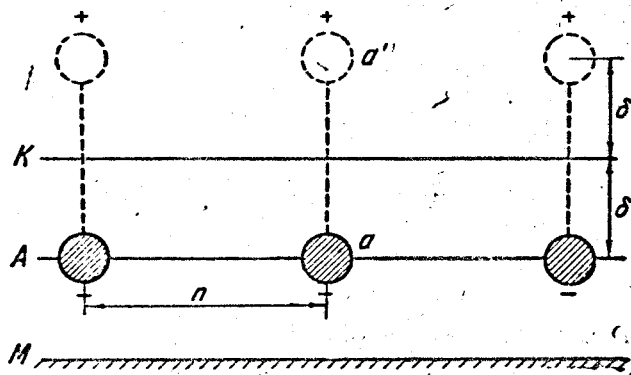


Рис. 3. Ионный слой на границе раствор/диэлектрик

Это и есть искомая нами производная для гипотетического случая, когда адсорбция происходит на границе раствора с диэлектриком, причем д. к. обеих фаз одинаковы.

Рассмотрим теперь случай, когда адсорбция происходит на металлической поверхности. Наличие последней учтем, введя для нее условные эквипотенциальности. Суммарный заряд металла равен в нашем случае нулю. Однако в каждой точке на его поверхности будет наблюдаться некоторая поверхностная плотность заряда, причем поверхностное распределение зарядов должно обеспечить эквипотенциальность.

Сначала рассмотрим в этих условиях дипольную модель (рис. 4). В этом случае при эквипотенциальности плоскости M поверхностное распределение зарядов, индуцированных на ней нашим двойным слоем, будет, как известно, таким, что для расчета потенциала, при создаваемом, можно считать, будто бы за плоскостью M расположен фиктивный слой I , являющийся «изображением» нашего дипольного слоя в металле. Электрическая работа при адсорбции дилоля, которая прежде равнялась $0,74 \psi_0 \delta/r$, теперь возрастает прежде всего на работу изображения самого адсорбируемого диполя ψ_k . Кроме того, она увеличится еще под влиянием отражений, созданных всеми остальными диполями слоя в металле, т. е. увеличится на разность потенциалов, создаваемую отражен-

* Эта формула получается следующим путем. Если бы положительные заряды слоя, изображенные на рис. 3, были действительными и, следовательно, скачок в слое был бы $\psi_0' = 2\psi_0$, то разность потенциалов между точками a и a' согласно (1) была бы $0,74 \psi_0' 2\delta/r$. Отсюда по соображениям симметрии разность потенциалов между a , точкой, являющейся проекцией ее на плоскость K , равна $1/2 \cdot 0,74 \psi_0' \cdot 2\delta/r = 0,74 \psi_0 2\delta/r$. В случае же, изображенном на рис. 3, потенциал на плоскости K равен нулю и поэтому последнее выражение и дает нам потенциал в точке a , создаваемый всеми зарядами действительного слоя за вычетом потенциала ψ_k , создаваемого в a тем зарядом, который индуцирован самим анионом, адсорбированным в a .

** Поскольку, вообще, $\psi_0 = k/r^2$, где k — некоторая константа, то $\frac{\partial r}{\partial \psi_0} = -\frac{r}{2\psi_0}$

и, кроме того, $\frac{\partial \psi_k}{\partial r} = 0$, так как $\psi_k = \text{const}$.

ным слоем I между точками s и t , в которых расположены отрицательный и положительный концы адсорбируемого диполя. Эта разность потен-

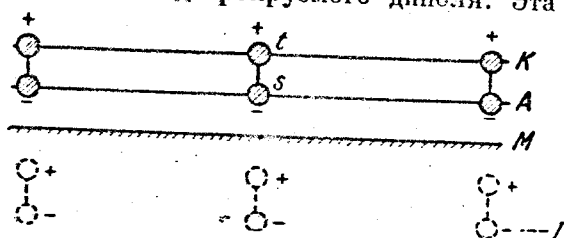


Рис. 4. Дипольный слой на границе раствор/металл

циалов, как показано в приложении 2 [формула (6)], равна тоже $0,74 \psi_0 \delta/r$, если $\delta \gg r$. Отсюда окончательно

$$\psi_x = 2 \cdot 0,74 \psi_0 \delta/r + \psi_x$$

или аналогично (2)

$$\partial \psi_x / \partial \psi_0 = 2,22 \delta/r. \quad (3)$$

Теперь перейдем к ионной модели. В этом случае поверхностные заряды, индуцированные на металле, из-за наличия вблизи него нашего двойного слоя в свою очередь нарушат условие эквипотенциальности

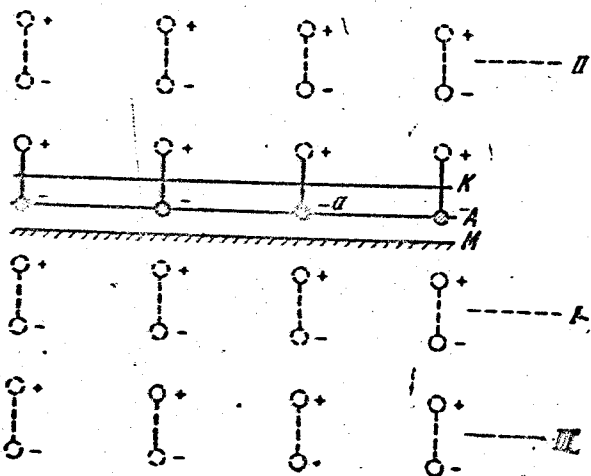


Рис. 5. Ионный слой на границе раствор/металл

в плоскости K ; вследствие этого распределение заряда в облаке изменится так, чтобы плоскость K осталась попрежнему эквипотенциальной. Пользуясь методом последовательных отражений, учтем, что для сохранения эквипотенциальности обеих плоскостей M и K нужно считать, что наш слой, изображенный на рис. 5 кружками, соединенными жирными линиями, индуцирует свое изображение в металле (слой I); последнее создает свое изображение в электролите (слой II). Изображение слоя II снова создает в металле свое изображение III и т. д. Для нахождения потенциала ψ_A в определенной точке, например в точке a , нужно найти сумму потенциалов, создаваемых в этой точке слоями I , II , III и т. д. Приближенное решение этой задачи (см. приложение 3) дает

$$\partial \psi_A / \partial \psi_0 = 0,5 (1 + 0,56 \delta/r). \quad (9)$$

4. Зависимость потенциала от концентрации для разных слоев

Найдем для ионной модели величину $\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm}$ при помощи приближений, которые мы приняли. Будем считать, что адсорбированный слой

достаточно разбавлен*. Тогда количество q адсорбированных анионов равно

$$q = K_1 a_{\pm} e^{\psi_A F / RT};$$

здесь a_{\pm} — активность анионов в растворе и K — константа.

Общий скачок потенциала ψ_0 в слое

$$\psi_0 = -\frac{4\pi}{D} q^u = -\frac{4\pi}{D} \mu K_1 a_{\pm} e^{\psi_A F / RT},$$

где μ — момент комбинации «анион-облако», в нашем приближении величина постоянная. Логарифмируя и объединяя константы, имеем

$$\ln(-\psi_0) = \ln a_{\pm} + \psi_A F / RT + \text{const},$$

отсюда

$$\partial \ln(-\psi_0) = \frac{\partial \psi_0}{\psi_0} = \partial \ln a_{\pm} + \frac{F}{RT} \partial \psi_A$$

и, наконец,

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{1}{\frac{RT}{F\psi_0} - \frac{\partial \psi_A}{\partial \psi_0}} \cdot \frac{RT}{F} \quad (4)$$

Для адсорбции на металлической поверхности отсюда при помощи формулы (9) находим

$$\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm} = \frac{1}{\frac{RT}{F\psi_0} - 0,5(1 + 0,56 \delta/r)} \cdot \frac{RT}{F} \quad (5)$$

Расчет по этой формуле показывает, что с ростом $|\psi_0|^{**}$ наклон кривой $-\psi_0 - \ln a_{\pm}$ становится почти постоянным и будет всегда меньше $2 \frac{RT}{F}$. Для растворов HCl опыт дает постоянный наклон, равный $1,63 \frac{RT}{F}$. Для растворов HBr экспериментальный наклон равен $1,47 \frac{RT}{F}$. Последнее различие находит объяснение при полной модели, так как $\partial \psi_A / \partial \psi_0$ при переходе к HBr возрастает (см. приложение 3)*. Для адсорбции на границе с диэлектриком, пользуясь формулами (4 и 2), находим

$$\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm} = \frac{1}{\frac{RT}{F\psi_0} - 2,22 \delta/r} \cdot \frac{RT}{F} \quad (6)$$

Если здесь принять, что $\delta/r \leq \frac{1}{10}$, то наклон кривых $-\psi_0 - \ln a_{\pm}$ при больших ψ_0 оказывается всегда больше $4,5 \frac{RT}{F}$. Наклон в этом случае должен более заметно меняться с r . Это примерно наблюдается при адсорбции на границе вода/воздух, где, по данным Геровича, значения $\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm}$ доходят до $6 \frac{RT}{F}$.

Рассмотрим для полноты еще дипольный слой на металлической поверхности. В этом случае активность адсорбируемых частиц в рас-

* Мы будем считать, что поверхностный слой остается достаточно разбавленным и в концентрированных растворах. Предположение это, повидимому, близко к действительности, так как заполнения поверхности, определяемые по электрокапиллярным кривым, не превышают 25—30%.

** Нужно помнить что у нас $\psi_0 < 0$.

творе равна a_{\pm}^2 (поскольку адсорбируются ассоциированные пары) и, следовательно, формула (4) переписывается так:

$$\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm}^2 = \frac{1}{RT/F\psi_0 - \partial \psi_0 / \partial \psi_0} \cdot \frac{RT}{F}$$

Беря значение $\partial \psi_0 / \partial \psi_0$ из уравнения (3), имеем

$$\partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm} = \frac{2}{RT/F\psi_0 - 2,22 \delta / r} \cdot \frac{RT}{F} \quad (7)$$

5. Сопоставление кривых $\frac{F}{RT} \frac{\partial \psi_0}{\partial \ln a_{\pm}} - \psi_0$ для дипольного и ионного слоев на границе металл/раствор с экспериментальными данными

Кривые рассчитываются для дипольного слоя по формуле (7), для ионного — по формуле (5).

Для расчета необходимо знать среднее расстояние r между соседними ионами в поверхностном слое. Последнее можно найти, если известно количество q ионов, расположенных на 1 см^2 поверхности. Для оценки q по электрокапиллярным измерениям Иофа и Фрумкина [3] была использована формула $q = \Gamma + 3,8 \cdot 10^{-8} c$, где c — концентрация раствора в молях на 1 см^3 и Γ — гиббсовское сгущение. Последняя величина определялась по электрокапиллярным кривым, приведенным для растворов HCl в работе Иофа [6]. Принимая, что анионы расположены в узлах плоской гексагональной сетки и учитывая, что количество узлов $q = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{r^2}$,

определяем r . Величина эта, как показали расчеты, изменяется от $16 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ до $7,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ при изменении ψ_0 от 0,1 до 0,4 V. Для величины δ нужно, согласно нашим допущениям, брать значение, равное половине радиуса катиона; оно принимается равным $0,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Результаты расчетов для дипольной и ионной модели нанесены на рис. 6 совместно с экспериментальной кривой*.

Как видно из рис. 6, ионная модель слоя заметно лучше передает ход экспериментальной кривой, чем дипольная модель.

Считаю приятным долгом выразить здесь благодарность академику А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к этой работе и за ценное обсуждение результатов, изложенных в настоящей статье.

Выводы

1. Рассмотрены причины, обуславливающие слишком малую эффективность электрического поля у дипольной модели дискретного двойного слоя при адсорбции.

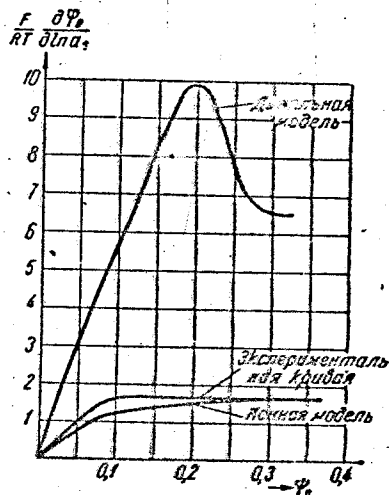


Рис. 6. Сопоставление зависимости $F/RT \partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm}$ от ψ_0 для ионного и дипольного слоев с экспериментальными данными в случае границы раствор HCl/металл

* Она взята из упомянутой работы Иофа и Фрумкина [3]. В статье приведена только зависимость ψ_0 от $\ln a_{\pm}$ (рис. 12); по ней мы нашли величину $F/RT \partial \psi_0 / \partial \ln a_{\pm}$ как функцию от ψ_0 , так как на такой кривой удобнее сравнивать поведение различных моделей двойного слоя.

2. Предложена полная модель дискретного двойного слоя, в которой строго дискретен только заряд обкладки, возникшей под действием специфических сил (здесь отрицательной). Положительный заряд слоя в случае этой модели распределен в пространстве в виде облака; дискретность слоя в положительной обкладке (или вообще в обкладке, возникшей под действием кулоновских сил) проявляется в том, что плотность заряда в любой точке облака является функцией всех трех координат этой точки.

3. Для расчета потенциала, создаваемого положительным ионным облаком слоя, используется приближение, которое заключается в том, что облако в концентрированных растворах рассматривается, как практически плоское.

4. При помощи этого приближения находятся величины производных от микропотенциала (потенциала в той точке, где адсорбирован анион) по макропотенциалу (общему скачку потенциала, возникающему в слое) для ионных двойных слоев, расположенных на границе металл/раствор и диэлектрик/раствор. По этим величинам рассчитываются далее значения $d\psi_0/d \ln a_{\pm}$, где a_{\pm} — средняя активность ионов в растворе.

5. Сопоставление значений $d\psi_0/d \ln a_{\pm}$, найденных экспериментально и вычисленных для полной модели при помощи принятого нами приближения, показывает, что для обоих случаев (газ/раствор и металл/раствор) вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными. Преимущество полной модели перед дипольной особенно ощутительно в случае границы металл/раствор.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Влияние теплового движения в дискретном дипольном слое на величину микропотенциала

Разность потенциалов между точками, где расположены концы диполя в упорядоченном слое (в котором все диполи находятся в узлах гексагональной сетки), равна

$$\psi_d = 0,74 \psi_0 \delta / r, \quad (1)$$

где ψ_0 — потенциал слоя; δ — длина диполя и r — расстояние между диполями (параметр сетки) [2]. В случае отсутствия теплового движения эта величина, умноженная на заряд конца диполя, дает нам потенциальную энергию диполя в слое. При появлении теплового движения потенциальная энергия должна возрасти вследствие того, что диполи смогут ближе в среднем подходить друг к другу. Прирост этот, грубо говоря, может быть равен величине энергии теплового двумерного движения, т. е. $RT/F = 0,025 V$. (Строго определить его можно при помощи теоремы вириала.)

Отсюда видно, что если $\psi_0 \gg \frac{RT}{F}$, например $0,4 V$, как это наблюдается в конц. HCl , и $\delta/r = 1/3$, то потенциальная энергия диполя в неподвижном слое, согласно формуле (1), равна $0,1 V$, а в слое с тепловым движением она может стать равной $0,125 V$. Таким образом, учет теплового движения при больших скачках потенциала в слое не может значительно изменить отношение ψ_d/ψ_0 . Это позволяет полагать, что отношения ψ_d/ψ_0 , найденные для неподвижного слоя, остаются приближенно верными и для слоя с тепловым движением.

2. Потенциал в точке, где расположен отрицательный конец диполя в упорядоченном дипольном слое ψ_A

Пусть положительные концы диполей лежат в узлах сетки в плоскости K , отрицательные — в плоскости A (рис. 7). Удалим один диполь и найдем раз-

ность потенциалов между точками t и s , где были расположены его концы. Она, согласно формуле (1), равна $\psi_d = 0,74 \psi_0 \delta / r$. Соединим эти точки прямой MN . Двигаясь по MN сверху вниз (от $+\infty$ до $-\infty$), мы пройдем полный скачок ψ_0 . Очевидно, при движении сверху (от $+\infty$) до плоскости

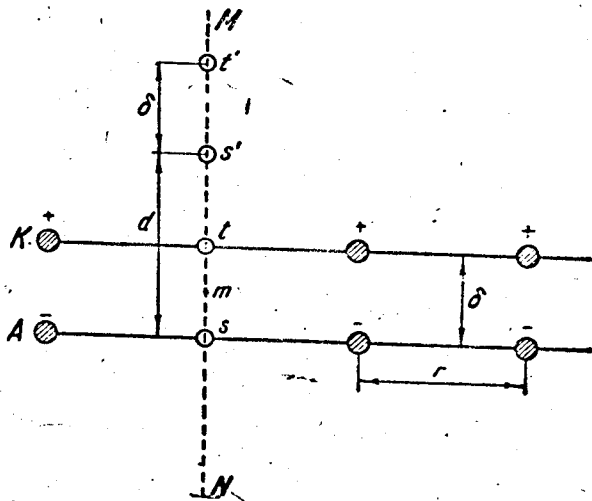


Рис. 7. Схема дипольного слоя, расположенного целиком в однородном диэлектрике

K и при движении от плоскости A вниз (до $-\infty$), мы пройдем равные скачки потенциала, которые обозначим через β , при этом

$$2\beta + 0,74\psi_0 \cdot \delta / r = \psi_0 \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{2} \psi_0 (1 - 0,74 \delta / r).$$

Потенциал в точке s расположения отрицательного конца диполя (относительно $+\infty$) равен

$$\psi_A = \beta + 0,74\psi_0 \delta / r + \psi_k = \frac{1}{2} \psi_0 (1 + 0,74 \delta / r) + \psi_k,$$

где ψ_k — потенциал, создаваемый в этой точке положительным концом данного же диполя, расположенного в t . Для нас будет полезно найти работу, которую совершают силы, исходящие только от отрицательных концов диполей при переносе единицы заряда по нашей линии MN из s в t . По соображениям симметрии эта работа равна

$$\frac{1}{2} \cdot 0,74\psi_0 \cdot \delta / r. \quad (a)$$

Покажем еще, что если взять на прямой MN две точки s' и t' на расстоянии δ друг от друга, то разность потенциалов между ними при условии, что расстояние s' и t' от A меньше, чем r , также равна

$$0,74\psi_0 \delta / r. \quad (б)$$

Найдем сначала работу, совершаемую силами, исходящими от заряженной плоскости A , при переносе единицы заряда из s по MN в s' (см. рис. 7). Для этого раздвинем плоскости A и K на расстояние d ; при этом общий скачок потенциала в нашем слое возрастает и станет равным $\psi' = \psi_0 d / \delta$. Отсюда, согласно выражению (а), искомая работа будет равна

$$0,37 \psi' \frac{d}{r} = 0,37 \psi_0 \frac{d^2}{\delta r}. \quad (в)$$

Работа, совершаемая теми же силами при переносе заряда из s в t' , находится тем же путем и будет, очевидно, равна

$$0,37\psi_0 \frac{(d+\delta)^2}{\delta \cdot r}.$$

Теперь найдем разность потенциалов, создаваемую зарядами плоскости A между точками s' и t' ; она, очевидно, равна

$$0,37\psi_0' \frac{(d+\delta)^2}{\delta r} - 0,37\psi_0 \frac{d^2}{\delta r} = 0,37\psi_0 \frac{2d\delta + \delta^2}{\delta r}.$$

Знак она, естественно, имеет тот же, что и ψ_0 .

Аналогично найдем разность потенциалов, создаваемую между s' и t' зарядами плоскости K ; она будет равна

$$0,37\psi_0 \frac{-2d\delta + \delta^2}{\delta r}.$$

Знак ее обратен знаку ψ_0 . Складывая обе найденные величины, получим интересующую нас разность потенциалов между s' и t' , которая оказывается действительно равной $0,74\psi_0\delta/r$ и не зависит от d .

3. Микрорепотенциал в точке a , расположенной на плоскости A в случае границы металл/раствор

Приближенное решение этой задачи может быть проведено двумя путями. Первый основан на многократном отражении (см. п. 3, рис. 5). Мы используем другой способ. Расположим анионы упорядоченно в плоскости A , а в плоскости M и K (см., например, рис. 3) введем равные количества положительных зарядов, сумма которых равна заряду анионов в A . Теперь система электронейтральна; расположим далее положительные заряды так, чтобы в электрическом поле I , возникшем между M и K , была обеспечена эквипотенциальность M и K .

Потенциал в точке a , возникающий в этом поле I , назовем ψ_I . Теперь, закрепив эти заряды, удвоим условием, что заряд плоскости M равен нулю. Для этого введем в M отрицательный заряд, равный половине заряда анионов в A , и для сохранения электронейтральности введем такой же положительный заряд в K . Оба эти заряда распределим с равномерной плотностью по M и K . Теперь, очевидно, M и K остались эквипотенциальными и суммарный заряд металла равен нулю. Поле II этих новых зарядов создает в точке a потенциал ψ_{II} .

Очевидно, потенциал в точке, где адсорбирован анион, равен $\psi_I + \psi_{II}$.

Нам неизвестно расположение положительных зарядов по K и M в поле I . Если бы эти заряды были распределены равномерно, то, при переносе заряда от плоскости A к плоскости K , силы, исходящие от этих положительных зарядов, не совершали бы работы, так как силы от плоскостей K и M были бы равны и противоположно направлены. В действительности заряды на K и M будут сгущены вблизи точек, расположенных над анионами в слое A . В связи с этим при переходе заряда от A к K силы, исходящие от положительных зарядов на M и K , будут совершать такую работу, как будто этот переход сопровождается удалением от положительного заряда. Нам важно только отметить, что эта работа будет противоположна по знаку работе, которая совершается при таком переносе отрицательными зарядами, расположенными в плоскости A . Однако она всегда меньше этой последней работы.

Теперь определим работу сил, исходящих от отрицательных зарядов, расположенных на A , при переносе заряда от A к K по линии MN (рис. 7).

Она равна $1/2 \cdot 0,74 \psi_0 \cdot \delta/r$ (приложение 2), формула (а). Отсюда, очевидно, для ψ_I имеет место неравенство

$$0 < \psi_I < \frac{1}{2} \cdot 0,74 \cdot \psi_0 \delta/r.$$

Потенциал же ψ_{II} , создаваемый полем II в точке адсорбции анионов a , очевидно равен $\psi_{II} = \psi_0 \cdot \frac{R_k - R_A}{R_k}$. При $R_k = 2 R_A$, $\psi_{II} = 0,5 \psi_0$. При уменьшении R_A ψ_{II} растет. Общий потенциал ψ_A в точке, где расположен центр адсорбированного аниона, будет $\psi_A = \psi_I + \psi_{II}$. Отсюда имеем неравенство

$$0,5 \psi_0 < \psi_A < 0,5 \psi_0 (1 + 0,74 \delta/r). \quad (8a)$$

Поскольку при малых заполнениях поверхности $\delta/r \ll 1$, то верхний и нижний пределы ψ_A близки друг к другу, и можно принять

$$\psi_A = \frac{0,5 \psi_0 + 0,5 \psi_0 (1 + 0,74 \delta/r)}{2} = 0,5 \psi_0 (1 + 0,37 \delta/r)$$

с относительной ошибкой, не превосходящей $\pm 0,37 \delta/r$ *.

Отсюда окончательно находим **

$$\begin{aligned} \partial \psi_A / \partial \psi_0 &= 0,5 (1 + 0,37 \delta/r) + 0,5 \psi_0 (0,37 \delta/r^2) \cdot \frac{r}{2\psi_0} = \\ &= 0,5 (1 + 0,56 \delta/r). \end{aligned} \quad (9)$$

Отметим, что если радиус аниона уменьшается, как, например, при переходе от HCl к HBr , то оба предела в неравенстве (8a) увеличиваются и, очевидно, ψ_A возрастает.

Мы считали, что центры анионов могут располагаться в любой точке плоской поверхности K . В действительности вблизи точки a , где расположен центр аниона, поверхность K , по которой могут располагаться центры катионов, имеет форму сферы. Это эквивалентно некоторому приближению точки a к поверхности металла (см. рис. 2). Такое приближение увеличит потенциал ψ_A в точке a относительно глубины раствора и, повидимому, увеличит $\partial \psi_A / \partial \psi_0$. Последнее должно несколько уменьшить $\partial \psi_A / \partial \ln a_{\pm}$. Это обстоятельство может привести только к некоторому опусканию кривой рис. 6, отвечающей полной модели слоя. Для точного определения поправок, связанных со сложной формой поверхности K , было бы правильнее всего воспользоваться прямыми электростатическими измерениями на изготовленной соответствующим образом макромодеи слоя, так как расчеты при этом становятся слишком сложными.

Физико-химический институт
им. Карпова

Поступила
3.VIII.1945

* Наибольшее значение δ/r по имеющимся [6] данным не должно превосходить 0,1, т. е. максимальная возможная ошибка формулы (8a) $\pm 4\%$. При малых ψ_0 , т. е. при больших r , точность этой формулы повышается.

** Напомним, что $\psi_0 = \frac{k_1}{r^2}$, откуда $\frac{\partial r}{\partial \psi_0} = -\frac{r}{2\psi_0}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есин и Марков, ЖФХ, 13, 318, 1939.
 2. Есин и Шихов, ЖФХ, 17, 236, 1943.
 3. Нофа и Фрумкин, ЖФХ, 18, 268, 1944.
 4. Герович, см. Гильман Л. Д. «Электрофорез газовых пузырьков», диссертация, Ин-т им. Карпова, стр. 68, рис. 1.
 5. Graford, Trans. Farad. Soc. 34, 85, 1940; см. стр. 96 табл. 1.
 6. Нофа, Устинский, Эйман, Ж. Ф. Х. 13, 934, 1939.
-